

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214598

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 5 D 21/18	D			
	G			
17/12	C			
	K			
// C 2 5 B 1/26	A	8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

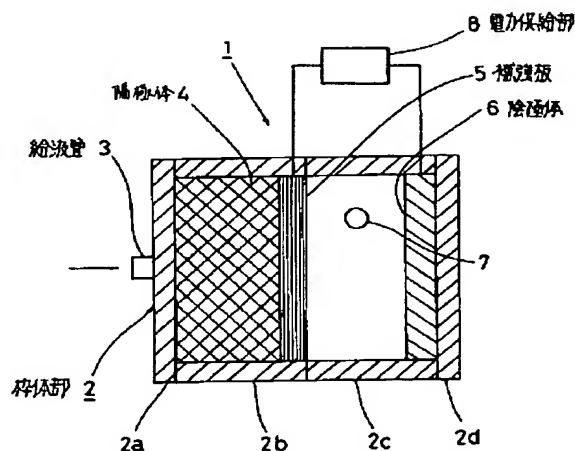
(21)出願番号	特願平4-266567	(71)出願人	000215615 鶴見曹達株式会社 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地
(22)出願日	平成4年(1992)9月9日	(72)発明者	小坂 昌平 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7 鶴見曹達株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-315492	(72)発明者	吉川 俊郎 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7 鶴見曹達株式会社内
(32)優先日	平3(1991)11月1日	(72)発明者	木村 克弘 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7 鶴見曹達株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 井上 俊夫

(54)【発明の名称】 メッキ液の前処理装置及び電解用電極

(57)【要約】

【目的】 ハロゲンイオンを含んだメッキ処理前のメッキ液中よりハロゲンイオンを除去すること。

【構成】 メッシュ構造体よりなる陽極体4と、陰極体6とを枠体部2内に配置すると共に、メッキ液が陽極体4内を通流するように給液管3、排液管7を配置する。この給液管3より枠体部2内に例えば塩素イオンを含んだ硫酸塩溶液を圧送し、陽極体4及び陰極体6間に通電する。陽極体4は電極表面積が大きく、電流密度が低いため、限界電流密度が高い酸素の発生を抑えて塩素イオンが選択的にガス化され塩素ガスとして除去される。電解処理された硫酸塩溶液は排液管7より開放容器72に導かれて空気のパブリングにより気液分離されて速やかに塩素ガスが除去され、その後メッキ液としてメッキ処理に使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲンイオンを含むメッキ処理前のメッキ液を前処理するための電解槽と、この電解槽内に配置された陰極体及びメッシュ構造体よりなる不溶性の陽極体とを備え、陽極体及び陰極体間に電流を通じてメッキ液中のハロゲンイオンを除去すると共に、メッキ液が陽極体内を通流するように液流を形成したことを特徴とするメッキ液の前処理装置。

【請求項2】 電解後のメッキ液中にバブリングして、電解により発生したハロゲンガスをメッキ液から分離するためのバブリング手段を設けた請求項1記載のメッキ液の前処理装置。

【請求項3】 導電性のメッシュ構造体よりなる電極部と、この電極部に電力を供給する給電部とを備えてなることを特徴とする電解用電極。

【請求項4】 多数の孔が形成された導電性の補強板を電極部の表面に接合して設け、この補強板は給電部を兼用してなることを特徴とする請求項3記載の電解用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばプリント基板のスルーホールに電気メッキにより導電路を形成する場合に、メッキ浴中に含まれる塩素イオンを除去するためのメッキ液の前処理装置及び電解用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント基板のスルーホールに例えば銅メッキにより導電路を形成するためには、チタンバスケットに入れたボール状のリン含有銅を陽極体とすると共に前記プリント基板を陰極体とし、これら電極体を、メッキ浴を満たした電解槽内に配置して、電気メッキする方法が一般的に採用されている。

【0003】しかし、この方法によれば、前記陽極体より銅が電解質溶液中に溶解し電極が消耗するため、定期的に陽極体の交換が必要であるが、前記ボール状のリン含有銅は高価であるためメッキ処理に要する費用が高騰するという問題があった。

【0004】一方、陽極体として、不溶性電極を用い、メッキ金属を含むメッキ浴例えば硫酸銅や硫酸ニッケルなどの硫酸塩の溶液を電気分解する方法によってもメッキ処理を行うことができる。この場合例えば炭酸銅を硫酸溶液中に溶解させることによって硫酸銅溶液を得ることができ、リン含有銅をメッキ源とする場合に比べて低廉な方法であるが、製法上原料に銅塩化物を用いているため炭酸銅中には塩素根が微量に含まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、硫酸塩メッキ浴中に塩素イオンがある程度の濃度以上に混入すると、被メッキ体の表面が粗面となったり、あるいは瘤

状や針状に突き出すなどの製品不良を起こす原因となる。このため、硫酸塩メッキ浴中に有機物若しくは無機物の添加剤を添加して、塩素イオンを除去することにより製品不良を抑えるといった方法がとられているが、このような方法によっても塩素イオンを十分に除去することができないので限度があるし、また、製品の許容限度を越えた場合には、硫酸塩メッキ浴を廃棄しなければならないため、廃棄処理の費用もかかることとなる。

【0006】本発明はこのような事情のもとになされたものであり、その目的は、塩素イオンなどのハロゲンイオンを含むメッキ液中よりハロゲンイオンを有効に除去するためのメッキ液の前処理装置を提供することにある。また他の目的は、低い電極過電圧を持つ電解用の電極を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ハロゲンイオンを含むメッキ処理前のメッキ液を前処理するための電解槽と、この電解槽内に配置された陰極体及びメッシュ構造体よりなる不溶性の陽極体を備え、陽極体及び陰極体間に電流を通じてメッキ液中のハロゲンイオンを除去すると共に、メッキ液が陽極体内を通流するように液流を形成したことを特徴とする。この場合バブリング手段を設けて、電解により発生したハロゲンガスを電解液から速やかに分離することが好ましい。

【0008】また他の発明は、導電性のメッシュ構造体よりなる電極部と、この電極部に電力を供給する給電部とを備えてなることを特徴とする。

【0009】

【作用】例えばハロゲンイオンとして塩素イオンを含むメッキ液を電気分解することにより、メッキ液中の塩素イオンはガス化されて塩素ガスとなり、この塩素ガスは例えば開放容器内で空気をバブリングすることによりメッキ液中より除去される。

【0010】ここで、陽極体としては、電極表面積の大きい例えばスポンジ状、繊維状若しくは綿状（不織布状）などのメッシュ構造体を用いているので、陽極体における電流密度を低くすることができるため、限界電流密度が塩素ガスよりも高い酸素ガスの発生を抑えて塩素イオンを選択的にガス化して、塩素ガスとして除去することができる。

【0011】従ってこのような前処理によって例えば塩素イオンを除去した硫酸塩溶液をメッキ浴として使用することによって、被メッキ体の表面が粗面となったり、あるいは瘤状や針状に突き出すなどの製品不良の発生を抑えることができる。

【0012】またここで陽極体として用いられている導電性のメッシュ構造体からなる電解用の電極は、陰極体として用いることもでき、さらに硫酸塩溶液から塩素イオンを除去する反応以外にも、さまざまな電気分解反応に利用することができる。そしてこの電解用の電極は見

掛け上の表面積が大きいので、電極の過電圧を低くすることができ、そのため副反応の発生を抑えて目的の電気分解反応を効率よく進行させることができる。

【0013】

【実施例】図1、図2は夫々本発明の実施例に係るメッキ液の前処理装置1の断面図及び外観斜視図である。

【0014】図1中2は電解槽を構成する枠体部であり、この枠体部2は例えばアクリル樹脂よりなる4つの枠体2a、2b、2c及び2dがこの順に着脱自在に差し込まれて構成されている。

【0015】前記枠体2aの中央部付近には、塩素イオンを含むメッキ処理前のメッキ液である硫酸塩溶液を枠体部2内に導入するための給液管3が設けられている。そして前記枠体2b内には、縦約100mm、横約100mm、厚さ約20mmの大きさを持つ陽極体4が密入されており、この陽極体4は切り込みを入れてエキスパンドしたあるいはパンチングして穴を開けた、例えばチタンからなり、陽極体4の投影面積とほぼ同じ大きさを持つ導電性の補強板5によって、枠体2a側に押え付けられて位置固定されている。そしてこの補強板5は電力供給部8と接続されている。

【0016】前記陽極体4は、硫酸塩溶液中で通電時に不溶解な例えば金属、貴金属若しくはカーボンあるいはグラファイトといった炭素系材料などを用いて作られており、また、陽極体4の構造としては、陽極体4における電流密度を低くして、酸素ガスの発生を抑え、これにより硫酸塩溶液中に含まれる塩素イオンを塩素ガスとして選択的に発生させることができるように、電極表面積を大きくした例えばスポンジ状、繊維状若しくは綿状（不織布状）などの三次元方向に広がるメッシュ構造が採用されている。

【0017】前記枠体2c内には陽極体4と対向するよう、陽極体4の投影面積とほぼ同じ大きさを持つ陰極体6が密入して位置固定されており、この陰極体6には電力供給部8が接続されている。また陰極体6は電解槽が通電状態であれば電気防蝕されているので、材質的には、例えば鉄板、銅板若しくはステンレス板などを使用することができる。ただし電解槽内に電解液を残したまま通電を停止した場合には陰極体成分の溶解や析出金属の再溶解のおそれがあるため、通電停止後は純水で洗浄するなどの手段を講じることが望ましい。さらにこの枠体2cの図1の紙面手前側の側面上部付近には、排液管

7が設けられており、この排液管7はバブリング手段である散気管71を備えた開放容器72に接続されている。

【0018】次に、上述の実施例の作用について述べる。メッキ処理前の塩素イオンを含むメッキ液、例えば硫酸塩溶液を給液管3より図示しないポンプを介して枠体部2内に圧送すると共に、電力供給部8から電力を供給し、陽極体4及び陰極体6間を通電する。このとき陽極体4には補強板5を介して電力が供給される。

【0019】硫酸塩溶液は、陽極体4内を板厚方向に流通し更に補強板5のメッシュを介して陰極体6側に押し出され、排液管7を通して開放容器72に送られると共に、硫酸塩溶液中に含まれている塩素イオンは、陽極体4においてガス化されて塩素ガスとなり、また陽極体内の電解液の供給、置換も容易に行われるので塩素イオンのガス化が円滑に行われる。更に開放容器72を通過した硫酸塩溶液は、再び給液管3を通じて枠体部2内に流れ込み、装置内を循環する。この場合において陽極体4は、通電時においても硫酸塩溶液に不溶解な例えばグラファイト繊維などのメッシュ構造体よりなり、電極表面積が大きく電流密度が低いので、陽極体4においては酸素ガスの発生を抑えて塩素イオンが選択的にガス化されて塩素ガスとなる。またこのガス化された塩素ガスをそのままにしておくと硫酸塩溶液中に再溶解されて電流効率を悪化させる要因となるが、排液管より排出された硫酸塩溶液は、開放容器72に導かれて空気のパブリングにより速やかに気液分離されて塩素ガスが除去されるため高い電流効率を得られる。

【0020】こうして前処理（塩素イオンの除去処理）された硫酸塩溶液例えば硫酸銅溶液をメッキ浴として用い、図示しない陽極側に不溶性電極を、また陰極側に被メッキ体、例えばプリント基板を配置して、プリント基板に銅メッキ処理を行う。

【0021】ここで前記硫酸塩溶液として硫酸銅溶液、硫酸ニッケル溶液を使用して上述の実施例に係る装置により液の流量を600ml～1200ml/分、通電時間を6時間、通電電流を1.0A/dm²として硫酸塩溶液を上記の装置内を循環させ、塩素イオンの除去処理を行ったところ、表1に示す結果が得られた。

【0022】

【表1】

データ項目	溶液名	5				6			
		硫酸銅溶液	硫酸銅溶液	硫酸ニッケル溶液	硫酸ニッケル溶液	硫酸銅溶液	硫酸銅溶液	硫酸ニッケル溶液	硫酸ニッケル溶液
銅イオン濃度 (g/L)		18	40	—	—	—	—	—	—
ニッケルイオン濃度 (g/L)		—	—	30	20	—	—	—	—
硫酸濃度 (g/L)		180	150	170	180	—	—	—	—
塩素イオン濃度 (ppm)		140	120	350	145	—	—	—	—
通電電流 (A/dm ²)		1.0	0.5	1.0	1.0	—	—	—	—
6時間後の塩素イオン濃度 (ppm)		10	40	190	10	—	—	—	—
平均電流効率 (%)		12	10	14	14	—	—	—	—

この結果からわかるように、上述の前処理を行うことによってメッキ液中の塩素イオンの濃度が、除去率が高いものでは1/10以下にも低減しており、従ってこれらメッキ液によりメッキ処理を行えば、被メッキ体の平坦化が図られ、表面が粗雑になったり、瘤状あるいは針状に突き出すという製品不良が改善される。

【0023】また、枠体2a、2b、2c、2dは夫々取り外し容易な構造となっているため、陰極6において析出する金属を容易に除去することができる。

【0024】以上において本発明では、補強板5を介して陽極体4に電力を供給しているが、陽極体4に直接電力を供給するようにしてもよい。

【0025】なお、前記硫酸塩溶液としては硫酸銅溶液や硫酸ニッケルの他、硫酸鉄溶液などを用いることもでき、また、前記硫酸銅溶液としては塩素根を含む炭酸銅を硫酸溶液中に溶解させたものであってもよい。更にまたメッキ液としては硫酸塩溶液以外のものであってもよい。

【0026】次に電解用電極について説明する。上述のメッキ液の前処理装置で行われているような電気分解反応を効率よく進行させるためには、通電電流を増加させることが最も簡単である。しかしながら通電電流を増加させ電極面に対する電流密度を増加させると過電圧も上昇してしまうので、目的の反応と共に副反応が起こる可能性がある。特に、目的の反応が電位的に低い場合や、濃度が希薄で拡散が律速になりやすく電位が上昇しやすい反応の場合には、副反応が起こりやすく問題となる。例えば上述のメッキ液の前処理装置においては、メッキ液中に含まれる塩素イオンの濃度が希薄なため、副反応として、限界電流密度が塩素発生反応よりも高い酸素発生反応が起こり、塩素除去の効率を悪化させる原因となっている。

【0027】このような問題を解決するには、副反応を抑える程度に過電圧を下げる必要があるが、この場合従来から電極の面積を増加させて見掛け上の電流密度を低下させる方法が採られている。しかしながら一方の電極の面積を増加させると、対極の面積も両極の投影面積が等しくなるように増加させなければならず、従来用いられている金属製の板状の電極では、二次元の平面構造であるため、面積の増加にはスペース的に限度があり有効な方法ではない。

【0028】そこで上述の実施例では、電解用電極の構造を三次元方向に拡がるメッシュ構造とすることにより問題の解決を図っている。すなわちこのような構造では電極の表面積が増加するので、電極の過電圧を低くすることができ、この結果副反応である酸素発生反応が抑えられて、効率よく塩素発生反応が進行する。

【0029】このような構造の電解用電極の一例を図3、図4に示す。図中10は電気分解反応を行うための電解槽、また41は三次元方向に拡がる導電性のメッシュ構造体よりなり例えば陽極をなす電極部であり、この電極部41は例えばグラファイトファイバー繊維から構成されている。グラファイトファイバー繊維の繊維径は数十μm～数百オングストローム程度であり、メッシュ構造体はこの繊維をクロス状に織ったり、不織布状にすることにより形成される。ここでメッシュ構造体とは、厚さを有し、それ自体に溶液を通流させることができる、透過型の三次元構造体のことである。そして電極部41の厚さは、電解電流密度と電解液流速及び発生ガスの抜け効果を考慮して決定されるが、例えば10～20mm程度で効果的に使用される。

【0030】そしてこの電極部41の表面には、多数の孔が形成された導電性の補強板51が接合して設けられている。この補強板51は電極部41の投影面積とほぼ

同じ大きさを持ち、例えばチタン(Ti)や白金(Pt)、金(Au)等使用条件浴中で陽分極しても不溶の材質で構成された金属板に、長さ10mm程度の切り込みを約3mmの間隔で入れてエキスパンドしたり、パンチングにより穴を開けることにより形成される。またこの補強板51は、電力供給部8と接続されており、さらに電極部41と補強板51とは枠部9により固定されている。

【0031】また電解槽10内における電解用電極の対向した位置には、電極部41の投影面積とほぼ同じ大きさを持つ、例えば鉄(Fe)やステンレス、ニッケル(Ni)等からなる対極(陰極)が配設され、この対極61も電力供給部8に接続されている。

【0032】そしてこのように構成された電解用電極では、補強板51は電極部41に均一に電力を供給するための給電部として作用し、電力は、電力供給部8から補強板51を介して電極部41に供給され、電極部41と対極61との間が通電される。(ここで電極部41と補強板51との接触面積を増加させ、また接触抵抗を減少させた方が電流効率がよい傾向にある。)そしてメッキ処理前の塩素イオンを含むメッキ液、例えば硫酸塩溶液等の電解液が、図3中矢印で示すように、電極部41から対極61に向かって通流し電気分解反応が行われる。

【0033】このとき電極部41は三次元方向に広がる導電性のメッシュ構造体であり、板厚さ方向にも電流分布があるので、電解液の通流により見掛け上の電極面積が増加する。従って電極過電圧が低くなるので、酸素発生反応が抑えられ、塩素発生反応が選択的に進行し、効果的に塩素除去を行うことができる。

【0034】実際に組成が硫酸銅濃度50g/L、硫酸濃度180g/Lの硫酸銅溶液の塩素除去の実験を行い、上述の電解用電極の効果を確認した。使用した電解用電極はグラファイトファイバー繊維からなる、縦100mm、横100mm、厚さ20mmのグラファイト繊維電極(GFE)であり、電界電流密度0.5A/dm²、受け槽溶液5L、Cell Volume 400mL、SV=90(1時間当り90回Cell Volumeが置き変わることを意味する。)の条件の下で、室温で電気分解反応を行い、溶液中の塩素濃度を測定した。また比較実験として、電解用電極としてグラファイト板電極(GBE)を用いて同様の実験を行った。グラファイト板電極は、縦100mm、横100mm、厚さ10mmのグラファイト板に、直径5mmの穴を10mm間隔で形成したものである。これらの実験結果を時間と溶液中の残留塩素濃度の関係を示すグラフとして図5に示す。また図5においては、実線で描かれた曲線はグラファイト繊維電極を用いた場合の結果を示し、点線で描かれた曲線はグラファイト板電極を用いた場合の結果を示している。

【0035】この結果から、電解用電極としてグラファイト繊維電極を用いた場合は、グラファイト板電極を用

いた場合よりも、はるかに溶液中の残留塩素濃度が低く、従って塩素の除去効率が高いことが確認できた。

【0036】以上に述べたように、本実施例の電解用電極は三次元方向に広がるメッシュ構造体であるため、電極の見掛け上の面積が増加し、電極過電圧を低くすることが可能となる。このため、電位的に低い反応や濃度が希薄で拡散が律速になりやすく電位が上昇しやすい反応等、副反応が起こりやすい反応においても、副反応を抑え、目的の反応を効果的に進行させることが可能となる。

【0037】なお本実施例の電解用電極は、補強板51を介さず直接電極部41に電力供給部8から電力を供給するようにしてもよい。また本実施例の電解用電極は陰極として使用することも可能であり、さらに硫酸塩溶液から塩素イオンを除去する反応以外のさまざまな電気分解反応用の電極として使用可能である。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、陽極体として、ハロゲンイオンを含む電解質溶液に不溶性でかつ電極表面積の大きい例えばグラファイト繊維などのメッシュ構造体を用いているため、既に詳述したようにハロゲンイオンを選択的にガス化して、ハロゲンガスとして効率よく除去することができる。また更にバブリング手段を設けることにより、ハロゲンガスを一層効率よく除去することができる。従ってこのような前処理を行ったメッキ液を使用することにより、被メッキ体の表面が粗面となるなどの製品不良を改善できるため、製品歩留まりの向上が図れるとともに、従来使用されていた価格が高い例えばボール状のリン含有銅を使用しないで済むため、メッキ処理に要する費用も低減できる。

【0039】そしてメッシュ構造体を用いた電極部によれば、電極部を大型化することなく、過電圧を低くして副反応を抑えることができ、また多数の穴が形成された導電性の補強板を電極部の表面に接合することにより、電極部全体に給電することができて電極反応が効率よく進行すると共に、電極として十分な強度を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るメッキ液の前処理装置の断面図である。

【図2】本発明に係るメッキ液の前処理装置の外観斜視図である。

【図3】本発明に係る電解用電極の断面図である。

【図4】本発明に係る電解用電極の斜視図である。

【図5】時間と溶液中の残留塩素濃度の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 メッキ液の前処理装置
- 2 枠体部
- 3 給液管

(6)

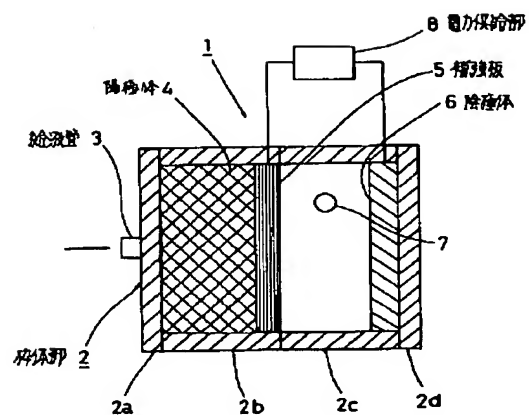
特開平5-214598

10

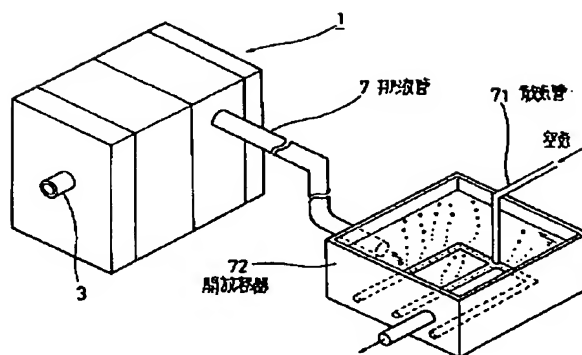
- 4 陽極体
41 陽極部
5、51 補強板
6、61 陰極体
7 排液管

- * 71 散気管
72 開放容器
8 電力供給部
9 枠部
* 10 電解槽

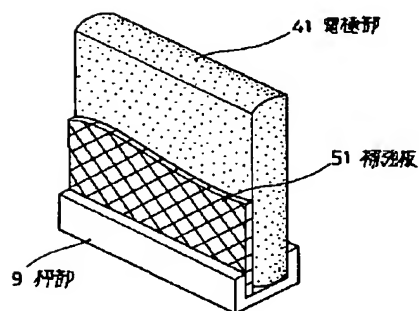
【図1】



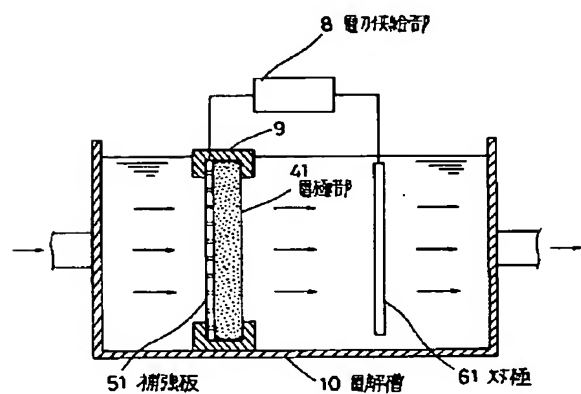
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

